Über Wollastondrähte und -folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der

Philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Vorgelegt von

Max Gnielinski

Promotion: 21. Dezember 1929.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin
1929

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Berichterstatter: Prof. Dr. E. Waetzmann

Examen rigorosum: 12. Juni 1929

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für Physik", Band 58, Heft 7/8

§ 1. Fragestellung. Die vorliegende Arbeit entstand aus dem Bedürfnis, gewisse Schwierigkeiten zu beheben, auf die Friese und Waetzmann* bei der Benutzung von Wollastondrähten (W.-Dr.) als Widerstandsthermometer (W.-Th.) gestoßen waren. Mit dem üblichen Verfahren zur Entfernung der Silberschicht gelang es nicht, das Silber vollständig zu entfernen, obwohl sich in der Literatur schon zahlreiche wertvolle Vorschläge finden und obwohl Konzentration und Temperatur der ätzenden Salpetersäure weitgehend variiert wurden. Es bildete sich an den Platinkernen eine schwammige Schicht von Silberkristallen aus, nach Benedicks** mit Kristallen von Silbernitrat vermischt, die selbst von heißer, konzentrierter Säure nicht mehr aufgelöst wurden. Zur Entfernung dieser Rinde schlägt Benedicks ihre mechanische Zerstörung mittels wiederholten Durchziehens des Drahtes durch die Oberfläche der Flüssigkeit vor. Bei unseren Versuchen führte aber auch diese Behandlung in der Regel nicht zur restlosen Entfernung des Silbers; ferner hielten die uns gelieferten 1,5 μ- und 1 μ-Drähte diese Behandlung nicht aus. Für feinere Meßzwecke sind Drähte, die mit den genannten Silberresten behaftet sind, nicht brauchbar. Es tritt Legierungsbildung ein und damit ändert sich der elektrische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient. Ferner kann sich das äußere Wärmeleitvermögen ändern, und es ist endlich nicht möglich, die wirksame Drahtdicke genügend genau zu messen.

Es galt also ein neues Verfahren auszuprobieren, durch welches das Silber restlos entfernt wird.

Nachdem das gelungen war, wurden die Kerne für sich einer genauen Untersuchung unterzogen.

---

* J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **29**, 110, 1924; **34**, 131, 1925.

** C. Benedicks, Phys. ZS. **17**, 320, 1916.

In der Hauptsache wurden Platindrähte untersucht, daneben Platin- und Goldfolien. Den größten Teil des Materials erhielten wir von den Firmen: W. C. Heraeus, Hanau; Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.; Baker & Co., Newark, U. S. A.

Da das Hauptaugenmerk auf die Benutzung der Drähte als W.-Th. gerichtet war, wurde noch eine kleine theoretische Überlegung über den Temperaturübergang vom Draht zum umgebenden Gas angestellt.

§ 2. Das elektrolytische Ätzverfahren. Es wurde der umgekehrte Vorgang des galvanischen Versilberns benutzt, d. h. der Draht wurde als Anode in eine Silbercyankalilösung gebracht; als Kathode diente ein Platinblech. Die Methode bewährte sich sehr gut; das Silber ging restlos in Lösung. Bereits Friese und Waetzmann haben derartig behandelte Drähte* mit bestem Erfolg für Meßzwecke verwendet. Seitdem sind im hiesigen Institut weitere Erfahrungen gesammelt worden**, die dazu führten, daß W.-Dr., die zu genauen Messungen dienen sollen, nur noch nach dem elektrolytischen Verfahren behandelt werden***. Das ursprüngliche Verfahren wurde noch in der Weise vereinfacht, daß reine Cyankalilösung (50 bis 100 g Cyankali auf 1000 g Wasser) unter Verwendung einer Eisenkathode benutzt wird.

An Drähte bis zu $3\,\mu$ Platindurchmesser herab kann ein 2 Volt-Akkumulator direkt angelegt werden; die Anfangsstromstärke beträgt etwa 5 bis 6 mA. Bei dünneren Drähten ist die Stromstärke zur Vermeidung allzu großer Stromdichten durch Einschalten von Widerständen von einigen tausend Ohm zu verringern. Es empfiehlt sich, die Stromstärken ständig mit einem Meßgerät zu kontrollieren. Über die Zeitdauer der Elektrolyse läßt sich eine für alle Fälle gültige Aussage nicht machen. Sie schwankt zwischen 10 Minuten und einer Stunde und hängt von der Konzentration

* J. Friese und E. Waetzmann, l. c. S. 136—137.

** Vgl. G. Goldbaum und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **54**, 179, 1929.

*** Nach Friese und Waetzmann veröffentlichten Suhrmann und Clusius (Phys. ZS. **26**, 913, 1925) ein im Prinzip gleiches Verfahren. Die Herren hatten die Freundlichkeit, in einer späteren Notiz (Phys. ZS. **27**, 93, 1926) auf die Priorität unseres Verfahrens hinzuweisen. Sie benutzen gleichfalls die Elektrolyse unter Verwendung einer Platinkathode in Cyankalilösung, nur mit dem Unterschied, daß sie keine fremde Stromquelle verwenden, sondern durch Zusammenschweißen der oberen Enden der Platinkathode und des abzuätzenden W.-Dr. ein kurzgeschlossenes Element herstellen, wobei das Silber in Lösung geht. Wir glauben jedoch, daß diese Modifikation unseres Verfahrens keinerlei Vorteile bietet; vielmehr hat sie die Nachteile, daß sie keinen Anhaltspunkt für die wirkliche Beendigung der Elektrolyse gibt und daß sie vor allem keinerlei Möglichkeit bietet, die Stromstärke dem jeweiligen Bedürfnis anzupassen.

der Lösung, der Stromstärke, der Dicke und der Reinheit der Silberhülle sowie von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab.

Bei sehr dünnen Drähten muß die Flüssigkeit nach Beendigung der Elektrolyse mittels Kapillarhebers ganz langsam abgelassen werden. Die fertigen Drähte wurden in destilliertem Wasser und Alkohol vorsichtig gewaschen. Zum Ankitten der Drähte an die Halter (U-förmige Glasstäbe) hat sich Picein* gut bewährt. Auf weitere Einzelheiten gehen wir hier nicht ein, da sich in der Literatur genügende Angaben finden**.

Die mikrophotographischen Aufnahmen der Fig. 1 und 2 zeigen den typischen Unterschied im Aussehen zweier 4 μ-Drähte, von denen der eine (Fig. 1) nach dem Säureverfahren, der andere (Fig. 2) nach dem

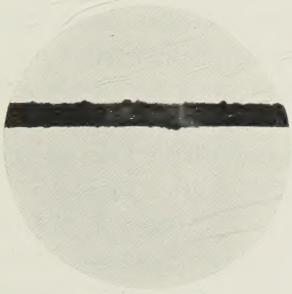


Fig. 1.
4 μ-Draht, mit Säure abgeätzt.

Fig. 2.
4 μ-Draht, elektrolytisch behandelt.

elektrolytischen Verfahren abgeätzt ist. Bei dem Säureverfahren blieben stets, je nach den verschiedenen Modifikationen mehr oder weniger auffällig, Silberreste zurück, während wir nach dem elektrolytischen Verfahren stets tadellos glatte Oberflächen erhielten. Neben der mikroskopischen Untersuchung werden wir (§§ 3 und 4) noch eine andere Methode zur Prüfung der abgeätzten Kerne auf Silberfreiheit kennenlernen.

Gelegentlich traten Störungen der Elektrolyse in der Form auf, daß sich die Platinseele mit einer dicken, dunkelfarbigen Kruste umgab. Durch vorsichtiges Schütteln und Bewegen des Drahtes in der Lösung ließ sich diese Kruste in der Regel beseitigen. Dagegen war die Verkrustung bei Folien, die längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden waren, so stark, daß eine elektrolytische Entfernung der Silberhülle zunächst nicht mehr möglich war. Auch bei Verwendung von reinstem Cyankali verfärbte

* B. Walter, Ann. d. Phys. **18**, 860, 1905.
** M. Gildemeister und R. Krüger, Pflügers Arch. **219**, 59, 1928.

sich gleich bei Beginn der Elektrolyse die Silberfläche, und nach mehreren Stunden war sie mit einer millimeterdicken, schwammigen Kruste bedeckt, die so fest haftete, daß ihre Entfernung zur Zerstörung des darunter befindlichen Platinkerns führte. Eine mechanische Reinigung der Silberfläche mit Schmirgelpapier, die eine durch Lufteinfluß bewirkte chemische Änderung beseitigen sollte, hatte keinen Erfolg, ebensowenig andere Versuche, die Silberoberfläche zu reinigen. Es wurde deshalb frisches Folienmaterial besorgt, bei dem in der Tat die Elektrolyse wieder glatt vonstatten ging. Einige Teile dieser Lieferung zeigten, nachdem sie drei Wochen lang an der Luft gelegen hatten, die alten Störungserscheinungen, während im Exsikkator aufbewahrtes Material nicht davon betroffen wurde. Die wechselnde Farbe der Kruste — hellgrau, braun, violett bis schwarz — ließ vermuten, daß es sich um eine (lichtempfindliche) Silberverbindung handelte, was durch Auflösen in konzentrierter Salpetersäure und Ausfällen mit Salzsäure bestätigt wurde. Der Vorgang dürfte demnach wie folgt zu erklären sein: Durch das Lagern an der Luft wird eine — chemische oder mechanische — Veränderung der Silberoberfläche hervorgerufen, so daß das Silber an der Anode nicht in Lösung geht, sondern in Form einer schwerlöslichen Verbindung haften bleibt. Um die Störung zu beseitigen, wird man also dafür Sorge tragen müssen, daß keine Anhäufung von Silberionen an der Anode entsteht. Dies kann durch Herabsetzen der Stromstärke und durch Erhöhen der Konzentration der Lösung geschehen. Durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel gelang es, die störenden Erscheinungen auch bei Folien, die bereits monatelang an Luft gelegen hatten, zu beseitigen. Übrigens dürfte ein weiteres, nicht ausprobiertes Hilfsmittel in einem Bewegen der Lösung um die Anode, etwa durch ein aufperlendes Gas, bestehen. Nachdem aber die Ursache der Störung erkannt ist, wird man dem Auftreten der Störung selbstverständlich von vornherein durch geeignete Aufbewahrung des Wollastonmaterials vorbeugen.

§ 3. Messung der Temperaturkoeffizienten an Platindrähten. Sollen W.-Dr. als W.-Th. benutzt werden, so müssen die Temperaturkoeffizienten (T.-K.) ihres elektrischen Widerstandes bekannt sein. Auch hofften wir durch systematische Messungen der T.-K. gewisse Aufschlüsse über die Struktur der Kerne zu bekommen. Diese Hoffnung wurde nicht getäuscht.

Der Draht wurde auf zwei mit Stromzuführungsdrähten versehene, etwa 20 mm voneinander entfernte Messingstifte aufgelötet, die auf einem kleinen T-förmigen Träger aus Fiber befestigt waren. Dieses W.-Th.

wurde zusammen mit einem auf 0,01° C geeichten Quecksilberthermometer in ein Glasgefäß gebracht, das sich in einem elektrisch geheizten Wasserbade befand. Die Temperatur konnte nicht über 50° C hinaus gesteigert werden, da dann Störungen bei den Widerstandsmessungen (Wheatstonesche Brücke) auftraten, die auch von verschiedenen anderen Beobachtern festgestellt, aber noch nicht geklärt oder beseitigt werden konnten. Die Meßpunkte zwischen 15 und 50° C lagen sehr gut auf einer geraden Linie. Die zahlreich durchgeführten Kontrollmessungen ergaben Abweichungen in den Werten des T.-K. von $\pm$ 0,00001. Später wurde das Temperaturintervall unter Verwendung einer Kältemischung bis auf — 10° C erweitert, ohne daß eine merkliche Abweichung vom linearen Verlauf eintrat.

Es wurden T.-K.-Messungen an thermisch verschieden behandelten Drähten ausgeführt. Oft ist es nötig, besonders bei sehr dünnen Drähten, die beim Ziehprozeß in der Platinseele entstandenen Spannungen, die beim Abätzen leicht zum Zerreißen führen, zu beseitigen. Zu diesem Zwecke wurde der Draht vor dem Abätzen auf einem bis zur Rotglut erhitzten Blech „angelassen". Ferner wurden die Drähte nach dem Abätzen teilweise einer thermischen Nachbehandlung durch Ausglühen unterzogen („geglühte" Drähte). Die mit der verschiedenen thermischen Behandlung der Drähte Hand in Hand gehenden Änderungen ihrer T.-K. gestatten lehrreiche Rückschlüsse auf die Güte des Ätzverfahrens. Die folgenden Angaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben wird, ausschließlich auf Drähte, deren Silberhülle nach dem elektrolytischen Verfahren entfernt ist.

In Tabelle 1 sind einige T.-K.-Werte zusammengestellt, die an verschiedenen, aus dem gleichen Draht herausgeschnittenen Stücken gefunden wurden, wobei die Drähte thermisch weder vor- noch nachbehandelt waren.

Tabelle 1.
2 μ-Draht; nicht angelassen, nicht geglüht.

Nr.	T.-K.
1	0,003 42
2	0,003 38
3	0,003 35
4	0,003 33
5	0,003 37

Die gefundenen Werte liegen erheblich unter denen des reinen Platins, dessen T.-K. etwa 0,003 85 beträgt. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Platin der W.-Dr. durch einen Zusatz von $^1/_2$ bis 1 % Iridium „ge-

härtet“ ist. Die Einzelwerte der Tabelle weichen merklich voneinander ab. Ähnliche Unterschiede fanden wir stets. Die einzelnen Stücke des gleichen Drahtes sind also schon recht verschieden.

Tabelle 2 enthält die Resultate einer Meßreihe, die den Unterschied zwischen geglühten und ungeglühten Drähten zeigt, wenn eine thermische Vorbehandlung nicht stattgefunden hat.

Tabelle 2. Drähte nicht angelassen.

Nr.	Durchmesser μ	Nachbehandlung	T.-K.
1a	1,5	nicht geglüht	0,003 38
1b	1,5	geglüht	0,003 38
2a	1,6	nicht geglüht	0,003 35
2b	1,6	geglüht	0,003 40
3a	1,5	nicht geglüht	0,003 33
3b	1,5	geglüht	0,003 38
4a	4	nicht geglüht	0,003 43
4b	4	geglüht	0,003 51
5a	4	nicht geglüht	0,003 20
5b	4	geglüht	0,003 28

Das Glühen wurde mit einer kleinen Flamme vorgenommen, bei der Leuchtgas ohne Luftzufuhr durch eine feine Öffnung eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres strömte. Da diese Art des Glühens zu Verunreinigungen usw. führen könnte, wurde später noch eine andere Methode angewandt (§ 4), wobei sich zeigte, daß die durch das Glühen mit der Gasflamme erhaltenen Resultate nicht auf die spezielle Art des Glühens zurückzuführen sind. Es wurde zunächst der T.-K. des ungeglühten Drahtes gemessen, dann wurde der Draht geglüht, und der T.-K. wurde wieder gemessen. Tabelle 3 zeigt eine andere derartige Meßreihe.

Tabelle 3. 4 μ-Draht; nicht angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,003 34
1b	schwach geglüht	0,003 39
2a	nicht geglüht	0,003 33
2b	schwach geglüht	0,003 38
3a	nicht geglüht	0,003 35
3b	schwach geglüht	0,003 43

Es ist also — mit Ausnahme der Messung Nr. 1 der Tabelle 2 — mit dem Glühen der thermisch nicht vorbehandelten Drähte eine Erhöhung ihrer T.-K.-Werte verbunden. Dieses Verhalten fanden wir bis auf verschwindend wenige Ausnahmen immer wieder. Wir schließen hieraus auf die Reinheit der Platinoberfläche und damit auf die Güte des elektrolytischen Verfahrens. Würden nämlich noch Silberreste

da sein, so würde das beim Glühen zu Legierungsbildung und damit zur Erniedrigung des T.-K. führen. Die im Gegenteil beobachtete Erhöhung steht im Einklang mit Messungen von L. Holborn* an reinem Platin, der nach dem Erhitzen eines 0,1 mm dicken Platindrahtes auf etwa 800° C ein Steigen des T.-K. von 0,003 85 auf 0,003 91 fand und paßt in die von F. Credner** untersuchte Reihe Au, Ag, Cu, Ni, bei der der T.-K. von gezogenen, harten Drähten kleiner ist als der von erhitzten, weichen Drähten. Ergänzend sei noch auf eine Arbeit von H. Kleine*** hingewiesen, der bei starker Gasabgabe eines Platindrahtes durch Erhitzen im Vakuum eine Steigerung des T.-K. um 10 % findet.

Beim Glühen der Drähte muß man sorgfältig darauf achten, daß an den Lötstellen keine Legierungsbildung stattfindet. Anderenfalls kann durch das Glühen statt einer Erhöhung eine Erniedrigung des T.-K.-Wertes hervorgerufen werden. Ebenso ergibt sich durch das Glühen eine Erniedrigung des T.-K.-Wertes, wenn der geglühte Draht nicht nach dem elektrolytischen Verfahren, sondern in Säure abgeätzt ist. Wir halten das für ein sicheres Zeichen dafür, daß bei dem Säureverfahren die Silberhülle nicht restlos entfernt wird. Schon Friese und Waetzmann haben entsprechende Angaben gemacht.

Sie fanden beispielsweise an Drähten, die weder angelassen noch nach dem Abätzen geglüht waren, Werte von 0,0038, an nicht angelassenen aber nachher geglühten Drähten Werte von 0,0034.

Ferner fanden sie an Drähten, die angelassen und geglüht waren, Werte von 0,0024. Das führt uns auf die Untersuchung des Einflusses, den das vorherige „Anlassen" der Drähte auf ihren T.-K.-Wert hat. Tabelle 4 enthält eine orientierende Meßreihe, die zunächst ein klares Bild der Vor-

Tabelle 4. 4 μ-Draht; bei Rotglut angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,003 28
1b	geglüht	0,003 17
2a	nicht geglüht	0,003 30
2b	geglüht	0,003 22
3a	nicht geglüht	0,003 23
3b	geglüht	0,003 10
4a	nicht geglüht	0,003 27
4b	geglüht	0,003 17

* L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919.
** F. Credner, ZS. f. phys. Chem. **82**, 457, 1913.
*** H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.

gänge zu geben scheint. Das Anlassen geschah auf einem zur Rotglut erhitzten Blech, das Glühen wieder in der Gasflamme.

Im Gegensatz zu den an nicht angelassenen Drähten gemachten Beobachtungen werden also an angelassenen Drähten die T.-K.-Werte durch das nachherige Glühen herabgesetzt. Es hat demnach den Anschein, daß schon beim Anlassen eine Legierungsbildung stattfindet, indem Silber in den Kern hineindiffundiert und daß diese Legierungsbildung durch das Glühen verstärkt wird. Freilich werden unseres Wissens die W.-Dr. schon bei dem Herstellungsprozeß höheren Temperaturen ausgesetzt, so daß der Einfluß des Anlassens der nichtabgeätzten Drähte in Wirklichkeit sehr schwer zu übersehen ist. Läßt man den Draht nur flüchtig an, ohne das Blech zur Rotglut kommen zu lassen, so bleibt das ohne merklichen Einfluß, d. h. der T.-K. des (elektrolytisch) abgeätzten Drahtes wird durch das Glühen wieder vergrößert.

Zur näheren Klärung der Frage wurde jetzt das Anlassen in besser definierter Weise vorgenommen. Die (mit Silberhüllen versehenen) Drähte wurden 10 oder 30 Minuten lang in einen elektrischen Ofen (Silitrohr von 50 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser) gelegt, dessen Temperatur mit Thermoelement gemessen wurde. Für etwa 15 cm Länge war sie konstant. Das nachherige Glühen (Rotglut) geschah wieder in der Gasflamme. Es zeigte sich wieder, daß das Verhalten der Drähte in hohem Maße von der Höhe der Anlaßtemperatur abhängt.

Bei Anlaßtemperaturen von 400 und 525° C und bei Anlaßdauern bis zu 30 Minuten wurden keine Abweichungen gegen nicht angelassene Drähte gefunden. Es wurden hierbei namentlich 4 μ-Drähte verschiedener Herkunft untersucht. Die Elektrolyse ging glatt vonstatten, und die nachherige mikroskopische Untersuchung der Drähte ergab nichts Besonderes. Der Drahtrand bleibt gleichmäßig scharf und die Oberfläche erscheint völlig glatt. Tabelle 5 gibt einige Meßresultate.

Bei 600° machten sich schon bei Anlaßdauern von 10 Minuten Schwierigkeiten bei der Elektrolyse (2 Volt-Spannung) bemerkbar. Das Silber ging nicht mehr restlos in Lösung; vielmehr zeigte das Milliamperemeter stundenlang einen Strom von etwa 0,05 mA an. Auch die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Drahtoberfläche nicht mehr glatt, sondern granuliert ist, ähnlich wie die eines von Säure zerfressenen Metalls. Ebenso war im Mittel eine kleine Abnahme der Durchmesser der Drähte zu konstatieren. Bei 700° traten die gleichen Schwierigkeiten in stark erhöhtem Maße auf. Trotzdem wurden einige Messungen ausgeführt, die, wie zu erwarten, ein Absinken der T.-K.-Werte bei geglühten gegenüber ungeglühten Drähten

Tabelle 5. 4 μ-Drähte verschiedener Herkunft; angelassen.

Nr.	Vorbehandlung		Nachbehandlung	T.-K.
1a	400°	30 Min.	nicht geglüht	0,00339
1b			geglüht	0,00342
2a			nicht geglüht	0,00338
2b			geglüht	0,00342
3a			nicht geglüht	0,00294
3b			geglüht	0,00299
4a			nicht geglüht	0,00292
4b			geglüht	0,00298
5a	525°	30 Min.	nicht geglüht	0,00344
5b			geglüht	0,00348
6a			nicht geglüht	0,00341
6b			geglüht	0,00346
7a			nicht geglüht	0,00294
7b			geglüht	0,00295
8a			nicht geglüht	0,00294
8b			geglüht	0,00296

ergaben. Eine Erhöhung der bei der Elektrolyse angelegten Spannung auf 4 Volt ergab in der Elektrolyse insofern scheinbar bessere Resultate, als sich wieder Erhöhung der T.-K.-Werte nach dem Glühen einstellte; mit Sicherheit freilich nur bei stärkerem Glühen (helle Rotglut). Man könnte vielleicht daran denken, daß ganz geringe Silberreste vollkommen verdampfen oder daß die Wirkung der von ihnen verursachten Legierungsbildung durch die Wirkung des Weicherwerdens des Platins beim Glühen überkompensiert wird. Es wurde mehrfach festgestellt, daß an dem gleichen Draht schwaches Glühen eine Abnahme, nachheriges stärkeres Glühen eine Zunahme des T.-K.-Wertes über den ursprünglichen Wert (ungeglüht) hinaus verursachte. Allerdings erscheint das Verdampfen, jedenfalls sobald es sich um etwas größere Silberreste handelt, ziemlich unwahrscheinlich, da das Glühen nur wenige Sekunden dauerte. Man könnte sich dann vielleicht die Vorstellung bilden, daß bei schwächerem Glühen Mischkristallbildung und dadurch Legierungsbildung eintritt, bei stärkerem Glühen aber die Mischkristalle zerfallen und das Silber ganz an die Oberfläche gedrängt wird und dort auf den Wert des T.-K. keinen Einfluß mehr ausübt. Man könnte dann erwarten, daß bei abwechselnd stärkerem und schwächerem Glühen des gleichen Drahtes ein abwechselndes Fallen und Steigen seines T.-K. eintritt. In der Tat wurde dieses Verhalten in mehreren Beobachtungsreihen gefunden. Tabelle 6 gibt ein Beispiel.

Trotzdem sind wir uns darüber klar, daß bei der Kompliziertheit der Vorgänge und der Vielgestaltigkeit der Ergebnisse unsere Deutungsversuche über den Rahmen von Vermutungen kaum hinausgehen. Leider

war es uns nicht möglich, Wollastonmaterial zu bekommen, dessen Vorgeschichte (Herstellungsverfahren in thermischer Beziehung) genau bekannt war.

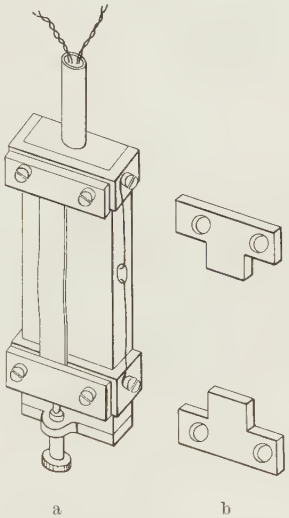
Tabelle 6. 6 μ-Draht; 30 Minuten bei 600° angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,00301
1b	stark geglüht	0,00306
1c	schwach geglüht	0,00301
2a	nicht geglüht	0,00299
2b	schwach geglüht	0,00292
2c	stark geglüht	0,00309
2d	schwach geglüht	0,00305
2e	stark geglüht	0,00306
2f	schwach geglüht	0,00302
2g	stark geglüht	0,00305

Bei Anlaßtemperaturen von 800° und längerer Anlaßdauer wurden die Drähte bei der Elektrolyse zerstört. Der Draht riß plötzlich (auch bei ganz geringem Stromdurchgang) zuweilen gleichzeitig an mehreren Stellen. Hier dürfte das Platin fast vollständig vom Silber zersetzt sein, so daß alles in Lösung geht, bzw. die wenigen übrigbleibenden, silberarmen Mischkristalle und die reinen Platinkristalle zum Zusammenhalt des Drahtes nicht mehr ausreichen. Unterbricht man die Elektrolyse, bevor der Draht zerfällt und mißt die T.-K., so zeigt sich, wie zu erwarten, ein Sinken nach dem Glühen.

§ 4. Ätzverfahren und Messung von Temperaturkoeffizienten an Platinfolien. Während wir bei Drähten mit dem Säureverfahren auch in den günstigsten Fällen nicht die gleich guten Ergebnisse erzielten wie mit dem elektrolytischen Verfahren, war es bei den Folien möglich, auch mit dem Säureverfahren vollkommen silberfreie Kerne zu erhalten. Wir schließen das aus mikrophotographischen Oberflächenaufnahmen und aus T.-K.-Messungen. Allerdings erschien die Oberfläche der Kerne von vornherein nicht immer metallisch völlig blank, sondern stellenweise bräunlich gefärbt. Es mußte kochende, konzentrierte Salpetersäure verwendet werden. Die hierbei auftretende stürmische Gasentwicklung hielten die Folien gut aus, wenn das eine Ende des Bandes (2 mm breit, etwa 30 mm lang) frei war, so daß es ungehemmt allen Strömungen folgen konnte. Dagegen wurden Drähte fast stets zerstört. Wurde bei ihnen das eine Ende frei gelassen, so blieben zwar kleinere Stücke von dickeren Drähten erhalten, rollten sich aber spiralförmig auf, so daß ein weiteres Arbeiten mit ihnen fast unmöglich war.

Es wurde dann das elektrolytische Verfahren an Platinfolien ausprobiert; auch hier hat es sich sehr gut bewährt. Freilich beansprucht es eine viel längere Zeit als das Säureverfahren. Die Rechnung ergibt für Abscheidung einer Silberschicht von 40 mm Länge, 4 mm Breite und 0,1 mm Dicke bei 5 mA Stromstärke eine Zeitdauer von etwa $8^1/_2$ Stunden. Wir ließen die Folien in der Regel eine Nacht hindurch in der Elektrolyse. Dem Nachteil der längeren Zeitdauer steht der Vorteil gegenüber, daß die Kerne meist eine metallisch-blankere Oberfläche zeigten, als dies bei den säuregeätzten Folien der Fall war. Da es überdies wünschenswert erschien, Folien und Drähte einer gleichen Behandlung zu unterwerfen, wurden im folgenden die meisten Folien (Stücke von 4 mm Breite) ebenfalls elektrolytisch geätzt.



a b

Fig. 3.
Verstellbarer Folienhalter zum Klemmen (a) bzw. Auflöten (b) von Wollastonfolien.

Zur Messung des T.-K. wurde die geätzte Folie nach mehrmaligem Waschen in heißem Wasser und reinem Alkohol an den in Fig. 3 skizzierten Folienhalter aus Fiber befestigt; eine Stellvorrichtung sowie auswechselbare Messingplatten ermöglichten es, Folien verschiedener Länge nach Wahl zwischen die in Fig. 3a eingezeichneten Platten zu klemmen oder auf die Ansätze der daneben (Fig. 3b) gezeichneten Platten zu löten. Zur Messung des Widerstandes ist ein doppelter Drahtanschluß vorhanden. Die Befestigung durch Klemmen gewährt die Vorteile, daß die Folie nach der Messung herausnehmbar ist und daß keine Legierungsbildung an den Befestigungsstellen eintritt. Die Messungen erfolgten in ganz ähnlicher Weise wie bei den Drähten. Wegen der Kleinheit des Widerstandes W der Folien (30 mm . 4 mm . 1 μ) wurde er in einer Thomsonbrücke gemessen. Die in verschiedenen Meßreihen an der gleichen Folie gefundenen T.-K.-Werte unterscheiden sich maximal um etwa $^1/_2$%. Bei geklemmten Folien streuten die Punkte einer Meßreihe dann, wenn die Folie (1 μ) direkt zwischen die Platten des Halters geklemmt wurde; durch Zwischenlegen von Stanniol konnte dieser Übelstand beseitigt werden. Die Meßpunkte einer so geklemmten Folie streuten durchschnittlich nicht mehr als die einer gelöteten.

Nach schwachem Glühen einer Folie mit einer Gasflamme ergab sich ein Steigen des T.-K. von 0,00275 auf 0,00280. Da diese Art des Glühens nicht einwandfrei schien, wurde später, wie schon in § 3 erwähnt, folgende Methode angewandt: Die Folie, deren T.-K. ohne Glühen bereits gemessen war, wurde ausgeklemmt und in einem Schiffchen aus Porzellan für etwa 30 Minuten in den elektrisch geheizten Ofen gebracht. Dann wurde sie wieder in den Halter eingeklemmt, und der T.-K. wurde erneut gemessen. Der Sinn der Änderung war der gleiche wie bei dem eben erwähnten schwachen Glühen mit der Gasflamme, nur war die Änderung prozentual größer. So stieg der T.-K. bei 600° beispielsweise von 0,00345 auf 0,00362 und bei 800° auf 0,00379. Bei starkem Glühen der Drähte mit der Gasflamme sind Änderungen im gleichen Sinne und von der gleichen Größenordnung beobachtet worden. Damit ist gezeigt, daß das Glühen in der Gasflamme unbedenklich war. Direktes elektrisches Glühen kommt nicht in Frage, da wegen des Temperaturabfalls die Folie an verschiedenen Stellen sehr verschieden stark erwärmt wird.

An (ebenfalls im elektrischen Ofen) angelassenen Folien wurde im wesentlichen das gleiche Verhalten festgestellt wie an angelassenen Drähten. Während aber an den Drähten ein Einfluß des Anlassens auf den T.-K. bei 525° noch nicht, sondern erst bei 600° gefunden wurde, machte es sich bei den Folien schon von 500° an bemerkbar. Im übrigen begnügten wir uns hier mit weniger ausgedehnten Messungen. Tabelle 7 enthält einige Resultate, zu denen nach den in § 3 gemachten Ausführungen kaum noch etwas zu sagen ist.

Tabelle 7. 1 μ-Folien.

Nr.	Ätzverfahren	Befestigung	Vorbehandlung	Nachbehandlung	T.-K.
1a	Säure	gelötet	nicht angelassen	nicht geglüht	0,002 77
1b				Gasflamme	0,002 80
2a	elektrolytisch	geklemmt	500°, 30 Min.	nicht geglüht	0,003 17
2b				625° im Ofen	0,003 03
2c				800° im Ofen	0,003 03
3a	elektrolytisch	geklemmt	nicht angelassen	nicht geglüht	0,003 45
3b				600° im Ofen	0,003 62
3c				800° im Ofen	0,003 79

Bemerkt sei, daß die zu den drei Meßreihen der Tabelle 7 benutzten Folien drei verschiedenen Sendungen der gleichen Firma entnommen waren. Die Unterschiede in den Absolutwerten der T.-K. sind erstaunlich groß.

§ 5. Mikroskopische Untersuchungen an Drähten und Folien. Für die mikroskopischen Untersuchungen wurde ein Mikroskop der Firma

C. Zeiss, Jena, mit apochromatischen Objektiven von 20- bis 120facher Eigenvergrößerung benutzt. In Verbindung mit zwei verschiedenen Okularschraubenmikrometern ergab es etwa 1300- bzw. 1800fache Vergrößerung. Für die Aufnahmen wurde das photographische Okular „Phoku" verwendet, das mit seinem Negativsystem 6,2 in Verbindung mit dem Apochromaten von der Eigenvergrößerung 120 etwa 800fache Vergrößerung ergab. Die Beleuchtung erfolgte mit einem Vertikalilluminator nach Beck.

Friese und Waetzmann hatten festgestellt, daß die W.-Dr. oft derartige Schwankungen in der Dicke aufwiesen, daß sie für feinere Meßzwecke völlig unbrauchbar waren. Wir haben deshalb zahlreiche Dickenmessungen mit dem Okularschraubenmikrometer ausgeführt. Dabei

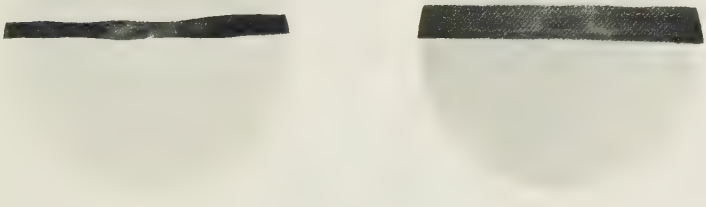


Fig. 4. Fig. 5.

Dickenschwankungen des gleichen Wollastondrahtes (nominell 4 μ).

zeigten sich in dem Material, das wir uns beschaffen konnten, sehr erhebliche Unterschiede, wobei wir den Eindruck haben, daß das in neuerer Zeit gelieferte Material wieder besser ist. Von manchen Stellen erhielten wir vielfach Material, in dem die Schwankungen im Durchmesser über 10 % kaum herausgingen; dann wieder kam uns Material in die Hände, in dem Schwankungen bis zu 100 % keine Seltenheit waren; zuweilen war es — bei guter Konstanz der Dicke — sowohl gegen die Behandlung in Säure als auch in Elektrolyse so wenig widerstandsfähig, daß nur ganz kurze Stücke der näheren Untersuchung zugänglich gemacht werden konnten.

Die Fig. 4 und 5 zeigen einen extremen Fall von Dickenschwankungen. Die beiden photographierten Stücke sind ein und demselben Draht (nominell 4 μ) entnommen und lagen etwa 2 cm voneinander entfernt.

Man muß übrigens darauf achten, daß die Drähte durch Druck auf die Deckgläschen nicht breitgequetscht werden. Die Fig. 6 und 7 zeigen einen 2 μ-Draht, zunächst ungequetscht und dann (die gleiche Stelle) breitgedrückt. Bei weiterer Verstärkung des Druckes werden die Drähte zerstört.

Um die Dickenschwankungen einer Folie der Messung zugänglich zu machen, wurden im Metallographischen Institut* der hiesigen Techn. Hochschule Präparate in folgender Weise hergestellt: Die ungeätzte Folie wurde in Woodsches Metall eingeschmolzen, mit einer Fassung versehen

Fig. 6.
2 μ-Draht in normalem Zustand.

Fig. 7.
2 μ-Draht der Fig. 6, breitgedrückt.

und in einer Querschnittsebene bis zur feinen Politur geschliffen Der auf diese Weise erhaltene Schliff wurde bei verschiedenen Vergrößerungen photographiert. Der deutlichen Sichtbarkeit wegen wurden nicht Folien von 1 μ, sondern von 2 μ nomineller Dicke verwendet, und zwar solche mit Gold- und Platinkern. Gold besitzt gegenüber Platin den Vorzug besserer Sichtbarkeit im reflektierten Licht. Die Fig. 8 und 9 geben ein Beispiel für das Aussehen der Mikrophotographien. In Fig. 8 (etwa 120fache Vergrößerung) sieht man außen das Woodsche Metall (dunkel), dann die Silberschicht (hell) und innen als schwarze Ader die 2 μ-Goldfolie. Fig. 9 (etwa 800fache Vergrößerung) zeigt deutlich die Dickenschwankungen

* Herrn Professor Sauerwald möchten wir für mannigfache freundliche Beratung herzlich danken. Ebenso haben wir dem Oberassistenten des Physikalischen Instituts, Herrn Dr. J. Friese, für seine wertvolle Hilfeleistung zu danken.

an einer Stelle der Goldfolie. Die schräg zur Richtung der Folie verlaufenden Bänder sind Schliffspuren.

Zur Klärung der Frage, ob beim Schleifen wegen der Härteunterschiede das Querschnittsbild eine wesentliche Veränderung erfährt, wurde die Grenze zwischen Woodmetall und Silber mit 800facher Vergrößerung photographiert (Fig. 10). Die Aufnahme zeigt eine vollkommen scharfe,

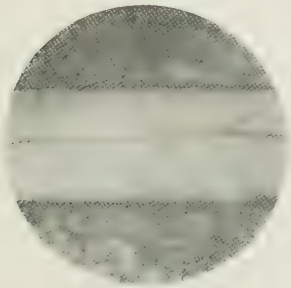


Fig. 8.
2 μ-Goldfolie mit Silberhülle, in Woodsches Metall eingeschmolzen (Vergrößerung etwa 120fach).

Fig. 9.
Folie der Fig. 8 bei 800facher Vergrößerung (Dickenschwankungen).

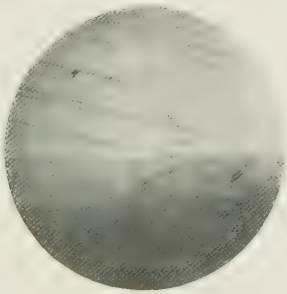


Fig. 10.
Grenze zwischen Woodmetall und Silberhülle (Vergrößerung 800fach).

geradlinige, also undeformierte Begrenzung; man darf daher annehmen, daß die Folienquerschnitte der Aufnahme den tatsächlichen entsprechen.

Wegen der geringen Helligkeitsunterschiede zwischen Platin und Silber im reflektierten Licht sind die Aufnahmen bei Platinfolien viel schwieriger; die bei der Untersuchung von Schliffen in der Metallographie üblichen Ätzverfahren (mit alkoholischer Salpetersäure u. a.) lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Am besten gelangen die Aufnahmen bei

Schliffen, die kurze Zeit an der Luft gelegen hatten, bei denen das Silber also vermutlich bereits etwas oxydiert war.

Die Dickenschwankungen in den Platinfolien waren größer als bei Goldfolien; Querschnitte wie in Fig. 11 wurden öfter gefunden. Dickenmessungen mit dem Okularschraubenmikrometer ergaben Werte von 1,2 bis 3,00 μ bei 2 μ nomineller Dicke.

In der gleichen Weise wie bei Folien wurden Präparate von Drähten hergestellt, um ihren Querschnitt zu untersuchen.

Um die Legierungsbildung zwischen Platin und Silber, die als Ursache des Sinkens des T.-K. nach dem Glühen angelassener Folien vermutet

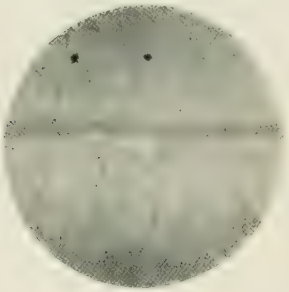


Fig. 11.
Dickenschwankungen einer 2 μ-Platinfolie (Vergrößerung 800fach).

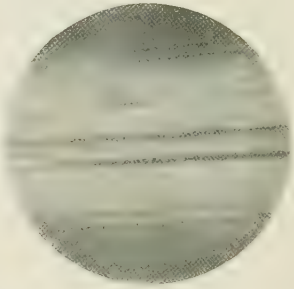


Fig. 12.
Legierungsbildung Silber-Platin bei angelassener Folie (Vergrößerung 800fach).

wird, sichtbar zu machen, wurde eine Folie mit Silberhülle im elektrischen Ofen 30 Minuten lang bei 700° angelassen und dann ein Schliff hergestellt. Fig. 12 gibt eine Probe. Während bei den nicht angelassenen Folien eine scharfe Grenze zwischen Silber und Platin vorhanden ist, kann man hier deutlich drei Phasen unterscheiden: Außen Silber, innen Platin, dazwischen eine unscharf begrenzte, etwa 0,2 μ dicke Schicht von Mischkristallen, die durch Hineindiffundieren des Silbers in das Platin entstanden ist. Durch diese Aufnahme ist die als Ursache des Sinkens des T.-K. bei angelassenen Folien vermutete Legierungsbildung nachgewiesen. Bei genügend langem Glühen würde die mittlere Phase — unlegiertes Platin — allmählich ganz verschwinden. Durch Vergleich von Aufnahmen verschieden lange angelassener Folien hat man ein Mittel, die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges bei einer bestimmten Temperatur zu messen.

Zum Zwecke der Bestimmung der Durchschnittsdicke von Folien wurden Wägungen an den mikrochemischen Waagen von Kuhlmann bzw.

Bunge im organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule bzw. in der medizinischen Klinik der Universität ausgeführt. Länge und Breite wurden mikroskopisch ausgemessen und die Dicke wurde berechnet, indem das spezifische Gewicht des kompakten Materials zu 21,4 eingesetzt wurde. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Werte der Durchschnittsdicke von Platinfolien (nominell 1 μ).

Nr.	Gewicht mg	Länge mm	Breite mm	Dicke μ
1	2,611	29,60	3,80	1,076
2	3,114	31,15	4,20	1,10
3	2,323	28,20	4,06	0,99
4	2,493	29,10	4,40	1,07
5	2,690	25,65	4,25	1,15
6	2,928	28,30	4,50	1,074

Die Daten der Dickenbestimmung wurden durch Widerstands- und T.-K.-Messungen auch zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes verwendet. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9.

Tabelle 9.

Spezifischer elektrischer Widerstand σ von ungeglühten Platinfolien.

Nr.*	$W(0)$	T.-K.	$W(18)$	$10^4\,\sigma(18)$
1	0,9644	0,003 33	1,0223	0,141
2	0,8434	0,003 49	0,8964	0,133
3	0,8872	0,003 56	0,9440	0,134
4	0,8512	0,003 40	0,9034	0,146
5	0,6770	0,003 45	0,7190	0,137

$W(0)$ und der T.-K.-Wert sind nach der Methode der kleinsten Quadrate direkt ermittelt und daraus ist $W(18)$ berechnet.

§ 6. Bemerkungen über Widerstandsthermometer. Zum Schluß möchten wir noch zwei mit unserem eigentlichen Thema nur in losem Zusammenhang stehende Bemerkungen machen.

1. Um einen Überblick über den Trägheitsunterschied zwischen einem Folien- und einem Drahtthermometer zu geben, wurde ein 4 μ-Draht und eine 1 μ-Folie in folgender Weise mit einem Quecksilberthermometer verglichen.

* Die Nummern entsprechen denen der Tabelle 8.

Die drei Thermometer wurden in ein geschlossenes Metallgefäß gebracht und dieses in ein angeheiztes Wasserbad von annähernd konstanter Temperatur gesetzt, so daß im Innern des Metallgefäßes die Temperatur allmählich sich der Außentemperatur annäherte. Das Drahtthermometer war in die Wheatstonesche Brückenanordnung, das Folienthermometer in die Thomsonbrücke geschaltet; bei beiden waren $W(0)$ und der T.-K. vorher bestimmt worden. Die Messung wurde von vier Personen ausgeführt; je einer bestimmte den Widerstand eines der beiden W.-Th. dann, wenn das Galvanometer durch Null ging, während ein dritter die zugehörigen

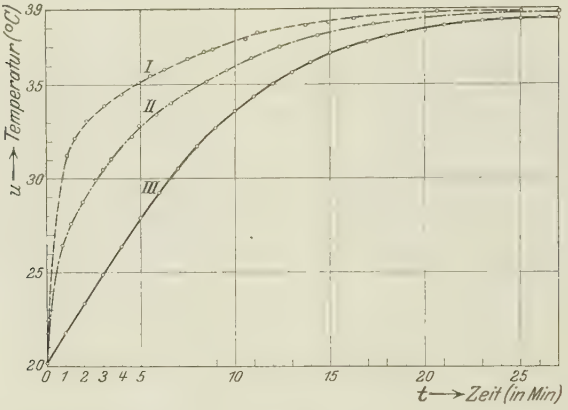


Fig. 13.

Vergleich der Trägheiten von Quecksilber-, Folien- und Drahtthermometer.
I. Drahtthermometer. II. Folienthermometer. III. Quecksilberthermometer.

Zeiten notierte. Der vierte las die Temperatur des Quecksilberthermometers von Minute zu Minute ab. Die Widerstände wurden mittels der bekannten Konstanten der W.-Th. in Temperaturen umgerechnet. Das Ergebnis der Messung zeigt Fig. 13; bereits nach einer Minute zeigt das Folienthermometer eine um 5° und das Draht-W.-Th. eine um 9° höhere Temperatur (u) als das Quecksilberthermometer. Erst nach 25 Minuten zeigen die beiden W.-Th. (obwohl das Draht-W.-Th. viel dicker als das Folien-W.-Th. ist) die gleiche Temperatur, während das Quecksilberthermometer noch im Steigen begriffen ist. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges im Anfangspunkte, in dem alle drei Thermometer bei gleicher Eigentemperatur dem gleichen Wärmeeinfluß ausgesetzt sind, könnte als reziprokes Maß für die Trägheit verwendet werden: da

dort eine genaue Bestimmung unmöglich ist, wurden die Werte von $\frac{du}{dt}$ für $t = {}^1/_2$ min ausgewertet. Es ergibt sich: Für das Drahtthermometer $\frac{du}{dt} = 8{,}9^0$/min, für das Folienthermometer $\frac{du}{dt} = 5{,}1^0$/min, für das Quecksilberthermometer $\frac{du}{dt} = 1{,}6^0$/min.

2. Friese und Waetzmann* haben das Verhältnis der Temperaturamplitude (T.-A.) des aus einem zylinderförmigen Draht bestehenden W.-Th. zur T.-A. der umgebenden Luft unter bestimmten Grenz- (Übergangs-) Bedingungen berechnet. Neben der Stetigkeit der Wärmeströmung setzten sie für die Grenzfläche Metall-Gas ($r = R$) $u_1 = u_2$ ein. Wir haben nun die Rechnung auch für den Fall durchgeführt, daß in der Grenzfläche ein Temperatursprung stattfindet, obwohl Friese und Waetzmann auf Grund gewisser Abschätzungen angeben, daß die Annäherung der theoretischen Resultate an ihre experimentellen Ergebnisse mit anderen als den von ihnen angenommenen Grenzbedingungen geringer werden dürfte. Das hat sich bestätigt. Trotzdem scheint es uns nicht überflüssig, das Resultat der Rechnung für den Fall eines Temperatursprunges kurz anzugeben. Die Buchstabenbezeichnungen sind die gleichen wie bei Friese-Waetzmann; auch bezüglich aller Einzelheiten verweisen wir, um uns möglichst kurz fassen zu können, auf die zitierte Arbeit.

Die Differentialgleichung der Wärmebewegung in den beiden Medien lautet:

$$k_n^2 \Delta u_n = \frac{\partial u_n}{\partial t}; \quad k_n^2 = \frac{\lambda_n}{\varepsilon_n c_n}; \quad \begin{matrix} n = 1\text{: Metall,} \\ n = 2\text{: Gas.} \end{matrix}$$

Verlangt man, wie es dem physikalischen Vorgange entspricht, im Innern des Drahtes endliche Temperatur ($r = 0$: u endlich) und ungestörten Temperaturverlauf in großer Entfernung vom Draht ($r = \infty$: $u_1 = u_0 + U e^{i\nu t}$), so hat die Differentialgleichung folgende Lösungen:

$$u_1 = A_1 J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} r \sqrt{-i}\right) e^{i\nu t} + u_0, \tag{1}$$

$$u_2 = A_2 H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} r \sqrt{-i}\right) e^{i\nu t} + U e^{i\nu t} + u_0. \tag{2}$$

* J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **31**, 50, 1925.

Für $r = R$ werden als Grenzbedingungen ein Temperatursprung und Stetigkeit der Wärmeströmung angenommen. Also

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial r} = h\,(u_2 - u_1); \quad h\text{: Wärmeübergangskonstante } [h] = [\text{cal/cm}^2\,\text{sec Grad}] \tag{3}$$

und

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial r}. \tag{4}$$

Für die gesuchte Konstante A_1 ergibt sich dann aus (1), (2), (3) und (4):

$$A_1 = \frac{h\,U\,\frac{\lambda_2}{k_2}\,H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}\,R\sqrt{-i}\right)}{\frac{\lambda_1}{k_1}\cdot\frac{\lambda_2}{k_2}\cdot\frac{\sqrt{\nu}}{2}\cdot J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}\cdot R\cdot\sqrt{-i}\right)\cdot H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\cdot\sqrt{-i}\right) + h\frac{\lambda_2}{k_2}J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}R\cdot\sqrt{-i}\right)H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\sqrt{-i}\right) - h\frac{\lambda_1}{k_1}J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}R\sqrt{-i}\right)H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\sqrt{-i}\right)} \tag{5}$$

Durch Reihenentwicklung und unter gewissen Vernachlässigungen ergibt sich für die Größe der T.-A. im W.-Th.

$$|A_1| = \frac{U}{\sqrt{\left(1 + \frac{\pi^2}{4}\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2} n R^2\right)^2 + \left(\pi\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2} n R^2 \ln\left\{\gamma\sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\right\} - \frac{1}{h}\pi\varepsilon_1 c_1 n R\right)^2}} \tag{6}$$

und für das Verhältnis V der mittleren T.-A. des W.-Th. zur T.-A. im Gase:

$$V = \frac{|A_1|}{U} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{\pi^2}{4}\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2} n R^2\right)^2 + \left(\pi\cdot\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2} n R^2 \ln\left\{\gamma\sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\right\} - \frac{1}{h}\pi\varepsilon_1 c_1 n R\right)^2}} \tag{7}$$

Diese Formel stimmt mit der von Friese-Waetzmann [S. 57, Formel (31)] genau überein bis auf das in (7) vorhandene Zusatzglied mit der Wärmeübergangskonstanten h; für $h \to \infty$ geht die Grenzbedingung (3) über in die von Friese-Waetzmann angesetzte und die Formel (7) für V in das dort angegebene Resultat. Das nach (7) berechnete Verhältnis V muß immer kleiner sein als das der Ableitung von Friese-Waetzmann, weil das logarithmische Glied für die in Frage kommenden Werte von c, λ, n und R immer negativ ist. Hierdurch würden die von Friese-Waetzmann angegebenen Unterschiede zwischen Experiment und Theorie in der Tat um (im günstigsten Falle) etwa 5 % größer werden. Mit dieser Feststellung soll aber noch kein Urteil darüber abgegeben sein, welche Grenzbedingung den tatsächlichen Verhältnissen besser angepaßt ist.

Einige der in der vorliegenden Arbeit benutzten Meßapparate sind uns von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir herzlichst zu danken haben.

Breslau, Phys. Inst. der Techn. Hochschule, 14. September 1929.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Waetzmann, dem ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, sowie für die Überlassung der Meßapparate und des notwendigen Materials zu größtem Dank verpflichtet bin. Herrn Dr. Friese, der mir jederzeit helfend zur Seite stand, verdanke ich manchen sehr wertvollen Ratschlag. Herrn cand. ing. Heisig möchte ich für seine freundliche Mithilfe bei der letzten Doppelmessung bestens danken.

Die Firma Carl Zeiss, Jena, stellte für diese Arbeit in dankenswerter Weise ein photographisches Mikroskop zur Verfügung.